

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373615
 (43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl. H01J 49/10
 G01N 27/62
 H01J 49/04

(21)Application number : 2001-177926 (71)Applicant : HITACHI LTD
 (22)Date of filing : 13.06.2001 (72)Inventor : YAMADA MASUYOSHI
 TAKADA YASUAKI
 KAN MASAO

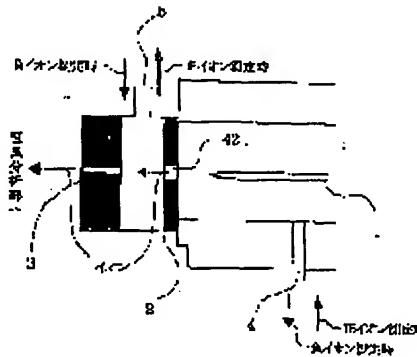
(54) ION SOURCE AND MASS SPECTROMETER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for efficiently detecting trace components in a sample, in both positive and negative ion measurement modes.

SOLUTION: Both types of ions can be sensitively detected by switching the flow direction of sample gas to an ionization area inside the ion source to respectively suitable directions in positive ion measurement and negative ion measurement.

図 1



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-373615

(P2002-373615A)

(43)公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51)Int.Cl.

H 01 J 49/10

G 01 N 27/62

H 01 J 49/04

識別記号

F I

テマコト(参考)

H 01 J 49/10

5 C 0 3 8

G 01 N 27/62

G

H 01 J 49/04

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2001-177926(P2001-177926)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(22)出願日

平成13年6月13日 (2001. 6. 13)

(72)発明者 山田 益義

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 高田 安章

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

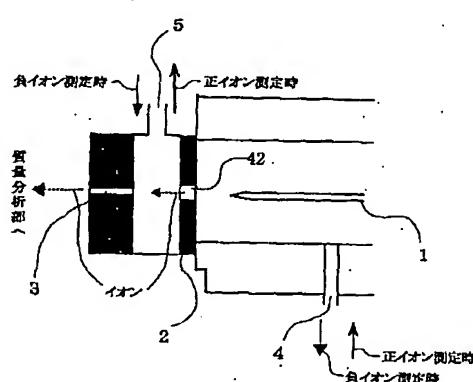
(54)【発明の名称】 イオン源およびそれを用いた質量分析計

(57)【要約】

【課題】試料中の微量成分を正・負の両方のイオン測定モードで高効率に検出する装置を提供する。

図 1

【解決手段】イオン源内のイオン化領域に対して、試料ガスを流す方向を正イオン測定時と負イオン測定時にそれぞれ適した方向に切り替えることにより、両方のイオンを高感度で検出することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、前記針電極により生成されたイオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部とを有し、前記第2の開口部は、前記第1の開口部の中心軸上で見て針電極の先端部よりも後方に配置され、前記生成されるイオンの正と負に応じて、前記第1の開口部および第2の開口部が試料の導入口または排出口に各々切り替えられることを特徴とするイオン源。

【請求項2】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、前記針電極により生成されたイオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部とを有し、前記第2の開口部の中心軸上で前記室の内壁面における点と、針電極先端部と、前記第1の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点とのなす角度は90度以上であり、前記生成されるイオンの正と負に応じて、前記第1の開口部および第2の開口部が試料の導入口または排出口に各々切り替えられることを特徴とするイオン源。

【請求項3】請求項1に記載のイオン源において、前記第1の開口部を通る中心軸上で見て針電極の先端部よりも前方に配置された第3の開口部を有することを特徴とするイオン源。

【請求項4】請求項2に記載のイオン源において、前記室は更に第3の開口部を有し、前記第3の開口部の中心軸上で前記室の内壁面における点と、前記針電極先端部と、前記第1の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点とのなす角度は90度以下であることを特徴とするイオン源。

【請求項5】請求項3に記載のイオン源において、前記第2の開口部が試料の導入口に切り替えられている場合は、前記第3の開口部は試料の排出口に切り替えられ、前記第2の開口部が試料の排出口に切り替えられている場合は、前記第3の開口部は試料の導入口に切り替えられることを特徴とするイオン源。

【請求項6】請求項1に記載のイオン源において、前記室を加熱する加熱手段を備えたことを特徴とするイオン源。

【請求項7】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、該室の前記針電極により生成されたイオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部とを有し、前記第2の開口部は、前記第1の開口部の中心軸上で見て針電極の先端部よりも後方に配置されたイオン源と、生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、質量分析されたイオンを検出する検出器と、前記イオン源により生成されたイオンを質量分析部に導入する開口部を有する電極と、該電極を通過したイオンから中性粒子を分離するための静電レンズとを有し、前記イオン源により生成されるイオン

の正負に応じて前記第1の開口部および第2の開口部が試料の導入口または排出口に各々切り替えられることを特徴とする質量分析計。

【請求項8】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、該室の前記針電極により生成されたイオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部とを有し、前記第2の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点と、針電極先端部と、前記第1の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点とのなす角度は90度以上であるイオン源と、生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、質量分析されたイオンを検出する検出器と、前記イオン源により生成されたイオンを質量分析部に導入する開口部を有する電極と、該電極を通過したイオンから中性粒子を分離するための静電レンズとを有し、前記イオン源により生成されるイオンの正負に応じて前記第1の開口部および第2の開口部が試料の導入口または排出口に各々切り替えられることを特徴とする質量分析計。

【請求項9】請求項7に記載の質量分析計において、生成されるイオンの正負に応じて、前記質量分析計の正と負の測定モードを切り替えることを特徴とする質量分析計。

【請求項10】請求項8に記載の質量分析計において、生成されるイオンの正負に応じて前記開口部を有する電極へ印可する電圧の正負を変えることを特徴とする質量分析計。

【請求項11】請求項10に記載の質量分析計において、生成されるイオンが正の場合には、前記電極には正の電圧が印可され、生成されるイオンが負の場合には、前記電極には負の電圧が印可されることを特徴とする質量分析計。

【請求項12】請求項7に記載の質量分析計において、前記イオン源を加熱するための加熱手段と、該加熱手段を駆動するための電源を備えたことを特徴とする質量分析計。

【請求項13】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、該室の前記針電極により生成されたイオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部と、前記試料が排出または供給される第3の開口部とを有し、前記第2の開口部は、前記第1の開口部の中心軸上で見て針電極の先端部よりも後方に配置されたイオン源と、生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、前記第2の開口部に接続された第1の配管と、前記第3の開口部に接続された第2の配管と、前記第1の配管を流れる試料の向きを切り替える第1の切り替え手段と、前記第2の配管を流れる試料の向きを切り替える第2の切り替え手段とを有しすることを特徴とする計測システム。

【請求項14】試料をイオン化してイオンを生成する針電極を備えた室と、該室の前記針電極により生成された

イオンが通過する第1の開口部と、前記試料が供給または排出される第2の開口部と、前記試料が排出または供給される第3の開口部とを有し、前記第2の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点と、針電極先端部と、前記第1の開口部の中心軸上での前記室の内壁面における点とのなす角度は90度以上であるイオン源と、生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、前記第2の開口部に接続された第1の配管と、前記第3の開口部に接続された第2の配管と、前記第1の配管を流れる試料の向きを切り替える第1の切り替え手段と、前記第2の配管を流れる試料の向きを切り替える第2の切り替え手段とを有することを特徴とする計測システム。

【請求項15】請求項13に記載の計測システムにおいて、前記イオン源で生成されるイオンの正負に応じて、前記第1の配管及び第2の配管を流れる試料の向きを切り替えることを特徴とする計測システム。

【請求項16】請求項13に記載の計測システムにおいて、前記第1の切り替え手段および第2の切り替え手段を制御する制御手段を有することを特徴とする計測システム。

【請求項17】請求項13に記載の計測システムにおいて、前記第1の配管および第2の配管に接続されたバイパスラインを有することを特徴とする計測システム。

【請求項18】請求項17に記載の計測システムにおいて、前記バイパスラインに設けられたフローコントローラを有することを特徴とする計測システム。

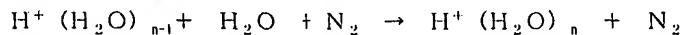
【請求項19】請求項13に記載の計測システムにおいて、前記第1の配管または第2の配管に設けられた試料冷却用の冷却器を有することを特徴とする計測システム。

【請求項20】請求項13に記載の計測システムにおいて、同一の試料を正負両方のモードで測定し、検出された正イオン検出による濃度定量値または負イオン検出による濃度定量値のいずれかが定められた濃度定量値よりも高い場合は、前記第1の配管及び第2の配管を流れる試料の流れの向きを、前記濃度定量値よりも高いイオン濃度が検出された際に第1の配管及び第2の配管を流れている試料の流れの向きとは逆に切り替えることを特徴とする計測システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン源、及びこれを用いた質量分析計、分析方法及びこれを用いた計測システム、あるいはイオン源を用いたモニタに関するものである。



これを防ぐために、冷却器を設置して、試料ガスがイオン源に導入される前に、試料ガス中の水分を除去するこ

【0002】

【従来の技術】これまでに、気体や液体中の微量成分を高感度に検出する方法として、計測対象の試料をイオン化して生成したイオンを質量分析計により高感度に検出する方法が行われてきた。

【0003】コロナ放電を用いた大気圧化学イオン化法は、収集の試料のイオン化法の内の一つの方法である。この方法は、特開昭51-8996号に記載のように、高電圧を印加することにより針電極先端に生成したコロナ放電領域に、試料を導入しイオン化する方法である。負のイオンを大気圧化学イオン化法により測定する場合に、特願平11-266044号および特願2000-247937に記載のように、コロナ放電領域に導入する試料ガスの流れを、イオンの進行方向と異なるようにすることにより、高感度に試料ガス中の微量成分を検出する技術がある。

【0004】

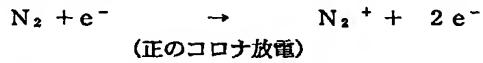
【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭51-8996号、特願平11-266044号、特願2000-247937に記載されている従来例では、正と負の両方のイオンを高感度で測定する場合に、イオン源にどのように試料を導入するのが望ましいかについての記載がない。

【0005】従って、本発明は正と負の両方のイオンを高感度に測定する場合の、コロナ放電を用いたイオン源およびこれを用いた装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】空気中の微量成分をコロナ放電による大気圧化学イオン化法でイオン化する場合、以下の反応が生じていると考えられる。コロナ放電を起こす針電極には、正のイオン化を行う場合は正の高電圧、負のイオン化を行う場合は負の高電圧を印加する。

(正のイオン化の場合)



35
$$\text{N}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$$

$$\text{N}_4^+ + \text{M} \rightarrow \text{M}^+ + 2\text{N}_2$$

 まず、空気中の N_2 分子がコロナ放電により非選択的にイオン化され、そこからイオン分子反応により選択的にイオン化エネルギーの小さいものに電荷が移る形で測定対象である分子Mがイオン化される。

【0007】試料ガス中に水分が存在するときは、以下のように水クラスタイオンが生成し、上の M^+ イオンを生成する反応が抑制されてしまい、感度の低下につながる。

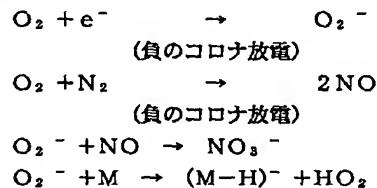
45

$$\text{H}^+ (\text{H}_2\text{O})_n + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}^+ (\text{H}_2\text{O})_n + \text{N}_2$$

 これが、感度向上に効果がある。測定対象物の揮発性が低く、冷却器内部に試料が付着してしまう場合には、冷却

器を使わずに、イオン源および第1細孔温度を上げて、水クラスタ生成を抑えることにより、感度を向上することができる。

【負のイオン化の場合】



ここで $(\text{M}-\text{H})^-$ はMからプロトンの抜けた負イオンを表す。負のイオン化の場合は、コロナ放電により非選択的にイオン化された O_2^- が媒介となりMがイオン化される。但し、同じく生成した中間体NOが NO_3^- に容易に変化し、強度の強いイオンとなって観測される。NO $_3^-$ は酸性度が高いので、Mとは反応しないことが多い。従って、Mに比較してN $_2$ の濃度が非常に高い場合、観測されるのはNO $_3^-$ がほとんどで、 $(\text{M}-\text{H})^-$ はわずかにしか観測されない。 $(\text{M}-\text{H})^-$ の生成効率を上げるには、電界により O_3^- イオンの進行する方向と流れにより中間体NOの進行する方向とが異なる構成とし、コロナ放電領域における中間体の存在時間を極力短くすれば良い。つまり、高電圧を印加することにより針電極先端に生成するコロナ放電において、針電極と、生成したイオンを質量分析部に取り込むための開口部を有する隔壁と、を結ぶ方向、つまりイオンが放電領域から引き出される方向と、試料ガスが流れる方向が異なる構成にすることにより、目的とする試料のイオンの生成効率を大幅に向上することができる。

【0008】一方、正のイオン化の場合は、中間体が生じそれに媒介となるイオンN $_2^+$ の電荷を奪われるということが無い。従って、目的とする成分のイオンを効率良く検出するには、試料ガスの流れに妨害されないようにイオンの進む方向とガスの流れる方向が同じになるようすれば良い。

【0009】

【発明の実施の形態】図面を使って、本発明の実施の形態を説明する。

【0010】図1は、本発明の実施例におけるイオン源の構成を示す図である。まず、正のイオン化を行う場合について説明する。針電極1に+1~10kV程度の電圧を印加し、引き出し電極2との間でコロナ放電を起こす。生じたイオンは電界により、第1細孔3を経由して、質量分析部に導入される。第1細孔3、引き出し電極2、針電極1の順に電圧を高く印加しておけば(第1細孔<引き出し電極<針電極)、電界により正イオンを質量分析部に誘引することができる。このとき、試料ガスの流れは、針先端から背面側に設けた開口部4から導入し、引き出し電極の細孔を経由して開口部5から排出すれば、コロナ放電のイオン化領域においてイオンの進

む方向とガスの流れる方向が同じになるので、高効率的に目的の正イオンを検出することができる。この場合のイオン化領域は、コロナ放電領域とは同じと考えてよい。

05 【0011】一方、負のイオン化を行う場合については、正の場合と逆に、針電極1には負の高電圧(-1~10kV)を印加し、引き出し電極2、第1細孔3の順に電圧が低くなるように設定すれば、負のイオンが電界により第1細孔3を経由して質量分析部に誘引される。

10 このときの試料ガスの流し方は、中間体NOとO $_3^-$ イオンの反応を抑制するために、正の場合と逆に開口部5から導入し、生成されたイオンが通過する第1の開口部42を通って、開口部4から排出されるように流すのが良い。

15 【0012】図2は、図1と同様にイオン源の構成を示す図であるが、開口部5の位置と針の向きが異なる構成である。図1の場合、第1の開口部42は試料の導入・排出口とイオンの導入口を兼ねた構成となっているが、図2は、試料の導入・排出口をイオンが導入される開口部(細孔42)と兼用せずに別途設置した構造のイオン源である。針電極の向きは必ずしも第1の開口部42の方向に向いている必要はないが、開口部4及び開口部5の位置関係は針電極の先端部に対して互いに前方、後方となっている必要がある。この位置関係は図1に示した構造でも同様であり、このような位置関係でないと、負イオンの生成時に、針電極先端部に発生する中間体を除去できるようなガスの流れが形成されにくいからである。図2では、このような位置関係を針電極先端と開口部4を結ぶ線分と第1の開口部42を通る中心軸とのなす角、および針電極先端と開口部5を結ぶ線分と第1の開口部42を通る中心軸とのなす角度で示している。図2において、針電極先端から第1の開口部42へ延びる点線は第1の開口部42を通る中心軸を示す。また、針電極先端から第4の開口部へ延びる点線は、針電極先端と開口部4を通る中心軸を結ぶ仮想的な線分を示す。より正確には、開口部4の中心軸の針電極が設けられた室の内壁面における位置と針電極先端を結ぶ仮想的な線分を示す。針電極先端から開口部5へ延びる点線の意味も同様である。前記の位置関係において、針電極先端と開口部4を通る中心軸を結ぶ線分と第1の開口部42を通る中心軸とのなす角度は90度より大きく、針電極先端と開口部5を通る中心軸を結ぶ線分と第1の開口部42を通る中心軸とのなす角度は90度より小さくなる。

20 【0013】図3は、本発明の実施例における正と負のイオンを測定する場合の流路の切り替えの構成を示す図である。試料ガスに対し正のイオン化を行う場合は、フローコントローラ9の設定は0(全閉)の状態にして、バルブ6を開け、針電極1の根元側から試料を導入し引き出し電極2の細孔を経由しフローコントローラ7で流量を制御して排気する。負のイオン化測定モードに切り

25

30

35

40

45

50

替える場合は、バルブ8を開け、フローコントローラ9の流量を適当な値(0.1~5lit/min)に設定し、バルブ6を閉め、フローコントローラ7の設定を0(全閉)にする。試料ガスは、正イオン測定モードと反対になり、コロナ放電領域においてイオンの進む方向と試料ガスの流れる向きが逆になる。バルブ6、8をソレノイドバルブのように自動的に開閉できるものとして、フローコントローラの設定も自動的に操作するようにしておけば、定期的に正・負イオン測定モードを切り替えることにより、同じ試料ガスを正・負両方の測定モードで自動的に感度良く計測できる。正・負イオン測定モードを切り替える際の流路の切り替え手段は、手動でも良いし、図3に示したようにシーケンサーあるいはコンピュータで制御するようにしても良い。

【0014】試料ガスは、排気側にポンプを設けて吸引するのが好ましい。ポンプ内部に試料ガス中の成分が吸着したり、ポンプ内の不純物が試料ガス中に混ざってしまい、分析に影響するのを防げるためである。また、バイパスライン(図3中点線)を設けておけば、試料ガスは全体として流量を多くすることができるので、配管内のガス流速が増すので配管壁面に測定対象試料が吸着するのを防ぐことができる。このバイパスラインにフローコントローラ28を設置すれば、ガス導入量を一定に制御することができる。いずれの場合も配管は100°C以上に加熱し、吸着を防ぐのが重要である。

【0015】図4は、正・負それぞれのイオン化法について、試料ガス流量を変えた場合の感度について調べた結果である。正イオンの測定では、試料としてAirt中にジクロロベンゼンを添加して確認した。負のイオン測定では、Airt中にジクロロフェノールを添加して測定した。図中、流量が正の場合は、イオンの進む方向とガスの流れる方向が同じ方向を示している。負の場合は、逆になるように流している。上に述べたように、正イオン測定の場合は、イオンの進む方向とガスの流れる方向が逆になると、生成したイオンの透過が阻害され感度が低下する。負イオン測定の場合は、流量が負にならないと極端に感度が低下してしまう。

【0016】図5を用いて、質量分析部について詳細に説明する。生成したイオンを分析するに当たっては、いろいろな種類の質量分析計を使用できるが、以下では、イオン溜め込み型のイオントラップ質量分析計を用いた場合について述べる。同じ高周波電界を用いて質量分離を行う四重極質量分析計や磁場内での質量分散を用いた磁場型質量分析計などの他の質量分析計を用いた場合でも同様である。

【0017】イオン源10により生成し引き出し電極2を通過したイオンは、ヒータ(図示せず)により加熱された、第1フランジ型電極11に設けられた第1イオン取込細孔3(直径0.3mm程度、長さ20mm程度)、第2イオン取込細孔12(直径0.6mm程度、

長さ0.3mm程度)、第3イオン取込細孔13(直径0.3mm程度、長さ0.3mm程度)を通過する。これらの細孔はヒータ(図示せず)により、100から300°C程度に加熱される。また、第1イオン取込細孔3と第2イオン取込細孔12、第2イオン取込細孔12と第3イオン取込細孔13間には電圧が印加できるようになっており、イオン透過率を向上させると同時に、残留する分子との衝突により、断熱膨張で生成したクラスタイオンの開裂を行い、試料分子のイオンを生成させる。

05 10 差動排気部は、通常、ロータリポンプ、スクロールポンプ、またはメカニカルプースタポンプなどの荒引きポンプにより排気される。この領域の排気にターボ分子ポンプを使用することも可能である。図5では、差動排気部の排気にスクロールポンプ14(排気容量9001/miⁿ程度)、質量分析部の排気にターボ分子ポンプ15(排気容量200~3001/miⁿ程度)を用いた場合を示している。ターボ分子ポンプ15の背圧側を排気するポンプとして、スクロールポンプ14を兼用している。第2イオン取込細孔12と第3イオン取込細孔13間の圧力は0.1から10Torrの間にある。また、第1イオン取込細孔3と第3イオン取込細孔13と、2つの細孔を用いた差動排気部にすることも可能である。ただし、上記の場合に比較して、流入するガス量が増えるので、使用する真空ポンプの排気速度を増やす、細孔間の距離を離すなどの工夫が必要となる。また、この場合も、両細孔間に電圧を印加することは重要となる。生成したイオンは第3イオン取込細孔13を通過後、収束レンズ16により収束される。この収束レンズ16には、通常、3枚の電極からなるアインツエルレンズなど

15 20 25 30 35 40 45 50 が用いられる。イオンはさらにスリット付き電極17を通過する。収束レンズ16により、第3イオン取込細孔13を通過したイオンはこのスリット部分に収束し、収束されない中性粒子などはこのスリット部分に衝突し質量分析部側に行きにくい構造となっている。スリット付き電極17を通過したイオンは、多数の開口部を備えた内筒電極18と外筒電極19よりなる二重円筒型偏向器20により偏向かつ収束される。二重円筒型偏向器20では、内筒電極の開口部より滲みだした外筒電極の電界を用いて偏向かつ収束している。二重円筒型偏向器20を通過したイオンは、イオントラップ質量分析部に導入される。イオントラップは、ゲート電極21、エンドキャップ電極22a、22b、リング電極23、つば電極24a、24b、絶縁リング25a、25b、イオン取り出しレンズ26より構成される。ゲート電極21は、イオントラップ質量分析部内に捕捉したイオンをイオントラップ質量分析部外に取り出す際に、外部からイオンが質量分析部内に導入されないようにする役目をする。イオン取り込み細孔13を通してイオントラップ質量分析部内に導入されたイオンは、イオントラップ質量分析部内部に導入されたヘリウムなどのバッファーガスと衝

そしてその軌道が小さくなつた後、エンドキャップ電極22a、22bとリング電極23間に印加された高周波電圧を走査することによって質量数毎にイオン取り出し細孔からイオントラップ質量分析部外に排出され、イオン取り出しレンズ26を経てイオン検出器27により検出される。バッファーガスを導入した際のイオントラップ質量分析部内部の圧力は 10^{-3} から 10^{-4} Torr程度である。イオントラップ質量分析部は、質量分析部制御部により制御される。イオントラップ質量分析計のメリットのひとつは、イオンを捕捉する特性を有するので、試料の濃度が希薄でも溜め込む時間を延ばせば検出できる点にある。従つて、試料濃度が低い場合でも、イオントラップ質量分析部のところでイオンの高倍率濃縮が可能となり、濃縮などの試料の前処理を非常に簡便化できる。

【0018】図6は、イオン源10に導入される試料の流れる方向について、図5とは別の形態を示したものである。負のイオン化を行う場合に試料ガスを開口部41から開口部42へ流すようにすると、針先と開口部3を結ぶ線の方向に対し試料の流れる方向は90度異なつておる、試料が排出される開口部42は針先と同じ位置にある。この場合、イオンと中性分子が互いにほぼ垂直な方向に移動するようになつてゐるが、試料ガスの流速を上げることで、図4の場合と似たような効果が得られる。また、イオンと中性分子の移動方向が、対向、垂直以外にも進行方向が異なるようないきを設ければ、同じような効果が得られる。一方、正のイオン化を行う場合には、試料ガスを開口部43から開口部42（あるいは41）に流すようにすれば、イオンの進む方向に対して、ガスの流れは阻害しない方向にながれるので、透過率が向上することになる。また、図6では、イオントラップ型でない例として、四重極型の質量分析計を用いてある。試料がクリーンでケミカルノイズの干渉が無い場合や、イオントラップ内での反応が測定に影響する場合などは、図6のような四重極型の質量分析計をもちいることができる。このように、測定したい試料の性質に合わせた質量分析計を用いて分析すれば良い。

【0019】図7は、正・負イオン測定モードを変える場合の各電極に印加する電圧極性の切り替えについて示したものである。リング電極に印加する高周波の振幅（101から103）に同期させ、イオン源のイオン化モード、イオン光学系のイオン透過モード、及び検出器のイオン検出モード（301、302）を切り替える。ゲート電極に印加する電圧もイオンを透過させる区間（201）と、イオンを遮蔽する区間（202）を交互に設けるが、印加する電圧の極性はイオン化のモードにより反転させる。この様に、正イオン分析モードと負イオン分析モードとを交互に用いることにより、連続的に正イオン、負イオンの情報を得ることができる。計測するイオンの極性を反転させるためには、イオン源、イオ

ン軌道収束レンズなどのイオン光学系、検出器などに印加される電圧の極性を反転させなければならない。イオン源では、針電極1と引き出し電極2との間に高電圧を印加するが、正イオン計測モードでは針電極に正の電位を、負イオン計測モードでは針電極に負の電位を印加する。同様に、イオン光学系や検出器に印加する電圧の極性も、計測しようとするイオンの極性に合わせて反転しなければならない。正・負の測定モードを切り替えるときに、電極の極性を切り替えると同様に、図3に示したように流路を切り替えることで、高感度な検出が可能となる。電極の極性切り替えによる正・負イオン化の切り替えは数秒程度で安定するが、流路を切り替えることによる安定した試料の分析は、経験上1分程度はかかるので、1分ごとにモードを切り替えて測定すれば、同じ試料の中から、正イオンで感度良く測定できる物質・負イオンで感度良く測定できる物質を準連続的に測定できる。

＜ダイオキシンモニタへの応用例＞本発明のイオン源をダイオキシン前駆体モニタの応用例について図8を用いて説明する。本発明のイオン源を用いた質量分析装置は焼却炉等に直接接続し、焼却炉等からの排ガス成分を連続してモニタリングすることも可能である。特に、焼却炉から排出されるダイオキシン類やダイオキシン類の前駆体であるクロロベンゼン類、クロロフェノール類、炭化水素類を計測し、その結果から焼却炉の燃焼状態を制御すれば、焼却炉からのダイオキシン類の発生量を大幅に低減することが可能となる。測定対象ガスを、焼却炉の煙道31からノズル32配管4を経由してオンライン測定装置38へ吸引する。ガスをオンライン測定装置38に導入するためにポンプ29により吸引し、分析したガスは煙道31に排気するか、活性炭等に有害成分を吸着させた後排気する。煙道31から吸引されたガスはフィルタ30でダストやミストと呼ばれる微小粉体を取り除いた後、測定装置38へ導入される。濃度較正のため添加する標準試料ガスは、ポンプ37で吸引した大気をフィルタ36でゴミを除去し、標準試料発生器34を経由し、フィルタ30の上流に添加する。あるいは、ポンプ37の代わりにAirtポンベを用いて標準試料を導入してもよい。標準試料の濃度は、予めGC/MS等により測定した排ガス中の測定対象物質の平均的な濃度と同程度となるようにする。例えば、クロロフェノール類の測定で煙道での濃度が $1\sim10\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であれば、添加する標準試料の濃度は $5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度とする。質量分析部には、ガス流量として $1\sim31/\text{min}$ 程度で充分であるので、余剰な流量はバイパスラインを用いて排気する。このバイパス流量はフローメータ28でコントロールする。質量分析部で用いるイオン源10に導入する試料ガスの流れる方向を切り替えるために、図3で説明したようにバルブ6、8およびフローコントローラ7、9を設置する。このとき、クロロベンゼンは正のイオンに

なりやすく、クロロフェノールは負のイオン化になりやすい性質を持つので、正・負両方のイオン測定モードを切り替えることにより、準連続的にクロロベンゼン・クロロフェノールの両方のダイオキシン前駆体を測定することが可能になり、燃焼状態が変化した際にダイオキシンの発生が抑えられる燃焼制御が可能になる。上記フローコントローラやバルブは、コンピュータや制御用シーケンサを設けて集中的に制御してもよいし、制御機能を持ったフローコントローラやバルブを用いて個々のフローコントローラやバルブを自律制御させても良い。

【0020】また、クロロフェノールは、負のイオン化だけでなく、正のイオン化を行った場合にM⁺となり、検出することができる。排ガス中の成分には、さまざまな炭化水素化合物が存在するため、測定対象物の質量数と重なってしまうケミカルノイズが存在するが、正のイオン化・負のイオン化両方のモードで測定し、濃度定量値を比較し、どちらかの測定モードの結果が明らかに高すぎるときは、ケミカルノイズによる誤差と考えられ、より正確な方の測定モードで測定することも可能になる。このように、同じ物質を正・負両方のモードで測定し、より感度の高い方、あるいは測定精度の高い方を判定した後にどちらかの測定モードを選択して測定することは有用である。

【0021】クロロベンゼン、クロロフェノール類の濃度からダイオキシン濃度を推定するには、あらかじめ求められた両者の相関関係を用いる。焼却炉等の方式、型等によって相関関係がやや異なることもあるため、より高精度でダイオキシン濃度を推定するには、モニタを設置する焼却炉ごとに相関関係のデータを求めておくことが好ましい。また、ダイオキシン類については、正負どちらのイオン化でも検出することができるが、正のイオン化の場合、ダイオキシン類と同じ質量数を持つケミカルノイズが重複する場合が多いので、MS/MS（多段質量分析法）を用いて、ノイズと切り分けて測定するのが良い。

＜危険物・薬物探知装置への応用例＞次に、本発明を危険物・薬物探知装置に応用した例について図9を用いて説明する。空港等公共施設での爆発物や麻薬検知用の危険物・薬物探知装置として、本発明による正・負イオンの測定は有効である。正のイオンになりやすい物質としては、アミノ基(NH₂-)を有したモルヒネおよびアンフェタミン・メタンフェタミン等の覚醒物質がある。負のイオンになりやすい物質としては、ニトロ基(NO₂-)を有した爆発物がある。従って、空港の税関などの手荷物検査や、不審船内の検査にこうした薬物・危険物の有無のチェックに利用できる。検知の対象となる、荷物あるいは人から僅かに漏洩してくる試料をサンプリングブループ40を用いて吸引する。サンプリングブループ40の形態としては、可搬型のノズル型のものでも良いし、人や荷物がゲートを通過するときに検知す

るよう、ゲート内に設置して吸引する形にしても良い。本発明による正・負両イオンの測定技術を用いれば、1台の装置で正・負イオンを感度良く測定することができるだけでなく、両方の測定モードで検出できるよ

05 うな物質については、上に述べたようなケミカルノイズの影響を受けて、誤検知する頻度を格段に減らすことができる。例えば、正イオン測定モードで検知し、該当する質量スペクトル上の信号強度があるレベル以上になつたら負イオン測定モードに切り替えて確認し、予め定め
10 た信号強度以上であればはじめて、アラームを出すという測定シーケンスにすることで、二重に確認することになり、正確性の高い検知が可能になる。試料ガスを吸引するプローブあるいはダクトを用いて、オフラインあるいはオンラインで荷物あるいは貨物から漏洩してくる危
15 険物の蒸気を吸引、イオン化、検出することにより、危険物の存在の有無を判定することになる。

【0022】上記測定シーケンスの制御は、質量分析計内に備え付けられたコンピュータまたは危険物・薬物探知装置全体の制御装置を用いて行う。

20 【0023】
【発明の効果】本発明によれば、イオン源内イオン化領域における試料ガスの流れる方向を、正イオン測定時と負イオン測定時にそれぞれ適した方向に切り替えることにより、両方のイオンを高感度で検出することが可能となる。この方法を用いれば、排ガス中のクロロフェノール・クロロベンゼン、2種類のダイオキシン前駆体を1台の装置で準連続的に測定することができ、ダイオキシン生成の抑制を目的とした精度の高い燃焼制御が可能となる。また、危険物・薬物探知においては、誤検知の少
25 ない正確性の高い検知が可能になる。

30 【図面の簡単な説明】
【図1】本発明によるイオン源の構成図。
【図2】本発明によるイオン源の構成図。
【図3】本発明によるイオン源とその導入・排出配管の
35 流路を示した図。

【図4】イオン源内の流量に対する感度特性図。
【図5】本発明のイオン源および質量分析計の構成図。
【図6】本発明のイオン源および質量分析計の構成図。
【図7】質量分析計の極性切り替えによる正・負測定モ
40 ードの切り替え。

【図8】本発明による排ガス中成分分析システムの構成図。
【図9】本発明による危険物・薬物探知システムの構成図。

45 【符号の説明】
1…針電極、2…引き出し電極、3…第1細孔、4…第
2の開口部、5…第3の開口部、6…バルブ、7…フロ
ーコントローラ、8…バルブ、9…フローコントロー
ラ、10…イオン源、11…第1フランジ型電極、12
50 …第2イオン取込細孔、13…第3イオン取込細孔、1

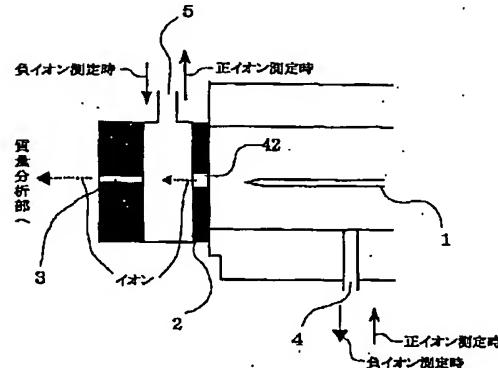
4…スクロールポンプ、15…ターボ分子ポンプ、16…収束レンズ、17…スリット付き電極、18…内筒電極、19…外筒電極、20…二重円筒型偏向器、21…ゲート電極、22a・22b…エンドキャップ電極、23…リング電極、24a・24b…つば電極、25a・25b…絶縁リング、26…イオン取り出しレンズ、27…イオン検出器、28…フローコントローラ、29…吸引ポンプ、30…フィルタ、31…煙道、32…ノズル、33…標準試料添加配管、34…標準試料発生器、35…フローコントローラ、36…フィルタ、37

…ポンプ、38…排ガス分析モニタ、39…危険物・薬物探知モニタ、40…サンプリングプローブ、41…四重極型質量分析計、101…イオン蓄積区間、102…質量分離区間、103…残留イオン除去区間、20

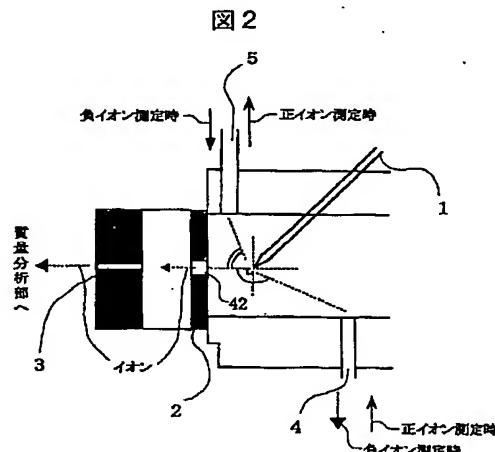
05 1…ゲート電極によるイオン遮蔽区間、202…ゲート電極によるイオン透過区間、301…質量分析計の正イオン計測区間、302…質量分析計の負イオン計測区間、42…第1の開口部、43…第1の配管、44…第2の配管、45…バイパスライン、46…切り換え手段制御シーケンサ。

【図1】

図1

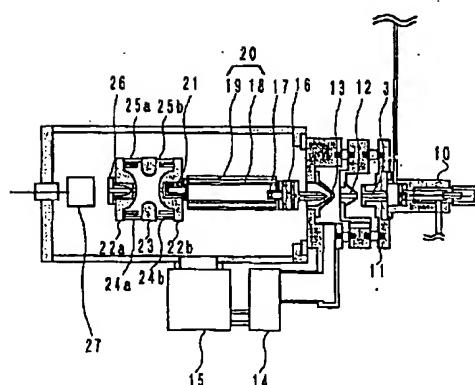


【図2】



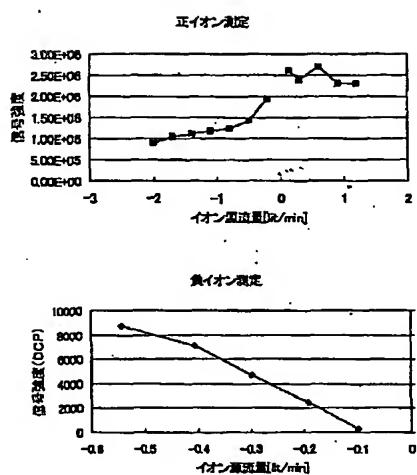
【図5】

図5



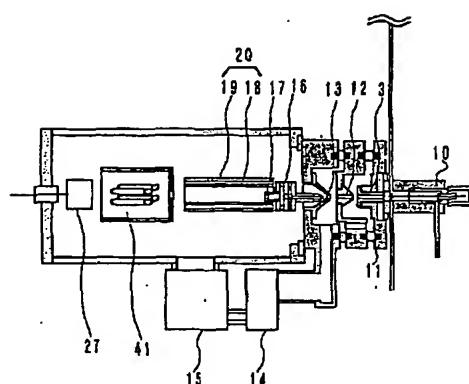
【図4】

図4



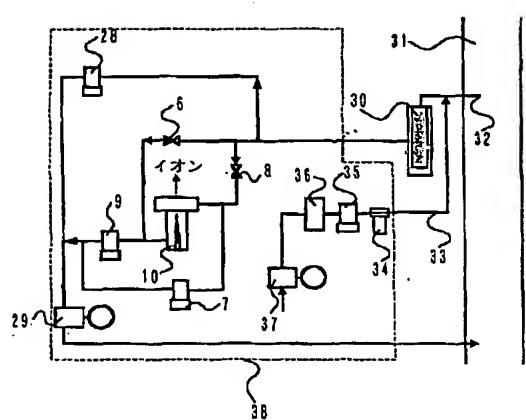
【図6】

図6



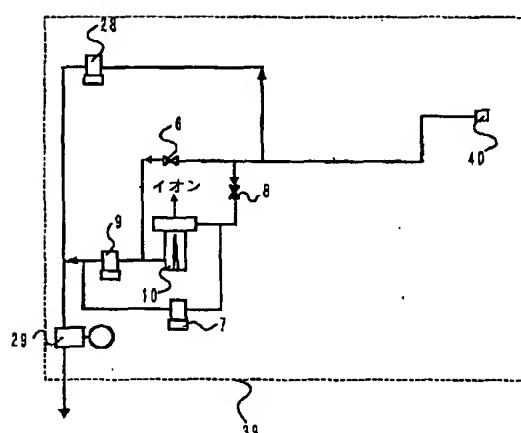
【図8】

図8



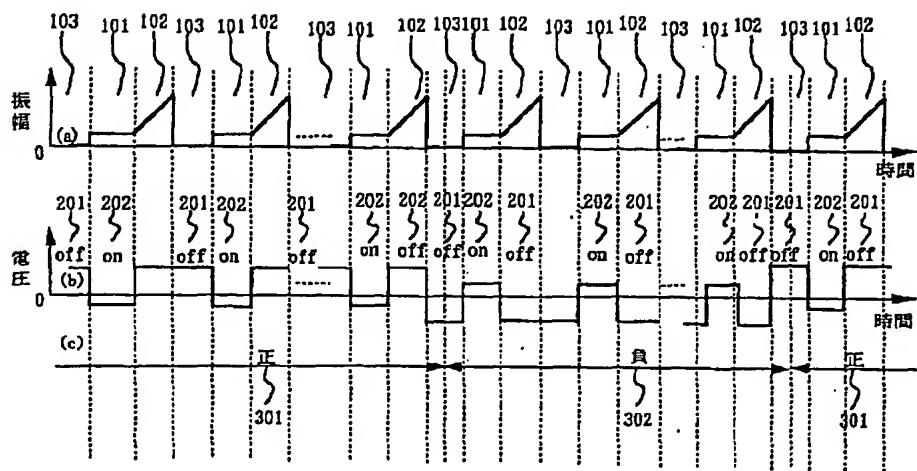
【図9】

図9



【図7】

図7



(a) リング電極に印加する高周波の電圧
 (b) ゲート電極に印加する電圧
 (c) イオン光学系モード、イオン源のイオン化モード、検出器のモード、流路のモード

フロントページの続き

(72)発明者 管 正男
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
 株式会社日立製作所中央研究所内

Fターム(参考) 5C038 EE01 EF02 EF29 GG08 GH04
 GH11 GH13 GH15